Zur Kenntnis der Carbodiimide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Ernst Pungs
aus Grevenbroich i. Pr.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1908.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1909.

211

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.
Dekan: Herr Professor Dr. E. Wiedemann.

Dem Andenken meines Vaters!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542703_0044

Einleitung.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit weiteren Untersuchungen über die Carbodiimide. Es handelt sich hier bekanntlich um Verbindungen vom Typus

$$C\begin{matrix}=N\cdot R\\ =N\cdot R'\end{matrix}$$

die vermöge ihrer zweifachen Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung sehr reaktionsfähig sind und zur Bildung mannigfacher Additionsprodukte Anlaß geben. Was die Einwirkung von Säuren auf Carbodiimide anbelangt, so nimmt Dains[1]) nach seinen Untersuchungen an, daß als Endprodukt der Reaktion das Anhydrid der Säure neben Carbanilid gebildet wird, und zwar hält er dabei die intermediäre Bildung von Acylisodiphenylharnstoff

$$C\begin{matrix}-NH\cdot R\\ =O\cdot Ac.\\ =NR\end{matrix}$$

für wahrscheinlich.

So erhielt er aus Carbodi-o-tolylimid mit einem Überschuß von Essigsäure Carbtoluid und Essigsäureanhydrid

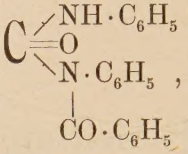
$$C\begin{matrix}=N\cdot C_7H_7\\ =N\cdot C_7H_7\end{matrix} + 2\,CH_3COOH = C\begin{matrix}-NHC_7H_7\\ =O\\ -NHC_7H_7\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}>O$$

Schall[2]) gelang es, den von Dains als nicht faßbar bezeichneten Acetyldiphenylharnstoff zu isolieren, und er glaubt, daß auf dem angedeuteten Wege eine allgemeine Darstellung derartiger monoacylierter Diarylharnstoffe aus Carbodiimiden

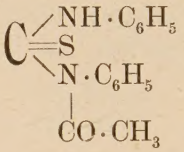
[1]) C. Bl. 1899, 831.

[2]) Journ. f. pr. Ch. 64, 261.

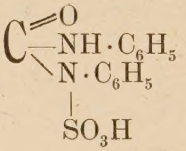
und Säuren möglich sei. Tatsächlich bekam er auch aus Benzoesäure und Carbodiphenylimid den Monobenzoyldiphenylharnstoff,



aus Carbodiimid und Thioessigsäure den entsprechenden Acetyldiphenylthioharnstoff:



Bei meinen Untersuchungen fand ich diese Angaben von Schall bestätigt, jedoch scheint die Methode zur Gewinnung von Acyldiphenylharnstoffen nur für Karbonsäuren Gültigkeit zu haben. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbodiimid konnte wenigstens ein Anlagerungsprodukt im Schallschen Sinne



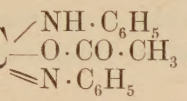
nicht erhalten, bezw. nicht isoliert werden. Bei höherer Temperatur erfolgte Spaltung der Moleküle unter Bildung von Sulfanilsäure.

Phtalsäure scheint als Dicarbonsäure eine Ausnahmestellung einzunehmen, denn Carbodiimid wirkt schon in der Kälte wasserentziehend ein, unter Bildung von Phtalsäureanhydrid und Carbanilid; möglicherweise ist aber auch hier eine Zwischenbildung von Phtalyldiphenylharnstoff anzunehmen. Ich habe nun zunächst die von Schall offen gelassene Frage zu lösen gesucht, in welcher Weise die Anlagerung der Säure an Carbodiimid von statten geht, und weiterhin, wie aus den Acylderivaten die Säureanhydride ent-

stehen. Als Untersuchungsmaterial empfahl sich der leicht zugängliche Acetyldiphenylharnstoff aus Carbodiphenylimid und Eisessig.

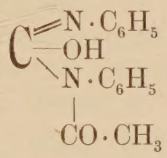
Bezüglich der Konstitution dieser Verbindung haben wir mit zwei Möglichkeiten zu rechnen, indem entweder das Anion der Säure sich an den Kohlenstoff anlagert und der Wasserstoff an den Stickstoff gemäß der Formel

I.

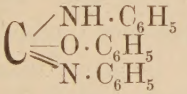


oder der Säurerest vom Stickstoff, die OH-Gruppe vom Kohlenstoff aufgenommen wird:

II.



Die glatte Spaltung des Additionsproduktes in Phenylisocyanat und Acetanilid, die Schall[1]) bereits konstatiert hat, deutet zunächst darauf hin, daß die Acetylgruppe am Stickstoff sitzt, jedoch ist die andere Möglichkeit (Bindung am Kohlenstoff) nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, denn wie G. Blume[2]) konstatiert hat, wird Phenol in dieser Weise addiert:



Das Verhalten der Nitrophenole, welches unten näher erörtert werden wird, gibt uns jedoch neben dem Zerfall der Verbindung einen ziemlich sicheren Anhaltspunkt für die zweite Auffassung (siehe oben Formel II.). Diese schien bisher freilich schon dadurch bewiesen, daß nach den Angaben

---

[1]) J. f. p. Ch. 64, 261.

[2]) Dissert. Erlangen 1907.

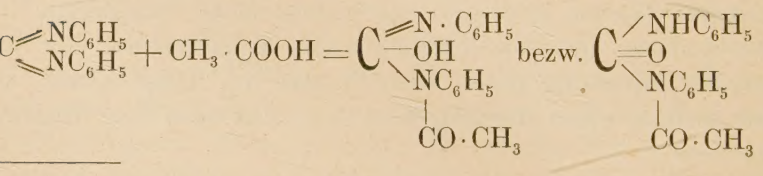
von Kühn[1]) der Acylharnstoff auch aus Phenylcyanat und Acetanilid zu erhalten sei.

Nach meinen eingehenden Versuchen hat Kühn jedoch unverändertes Acetanilid für den Acetylharnstoff gehalten, denn letzterer ist bei der Temperatur, die Kühn für die gedachte Synthese wählte, überhaupt nicht existenzfähig. Tatsächlich gelingt es aber unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen den Acetyldiphenylharnstoff darzustellen, wenn auch nur in geringer Ausbeute. Damit ist aber die oben aufgeworfene Frage zugunsten der Formel II entschieden.

Unter Anwendung der doppelt molekularen Menge Eisessig erhielt ich bei der Destillation Essigsäureanhydrid, daneben im Rückstand Diphenylharnstoff und Acetanilid, letzteres in einer Ausbeute von 70% der Theorie. Daß Acetanilid nicht etwa sekundär aus Diphenylharnstoff und Eisessig bezw. Essigsäureanhydrid entstanden ist, wie man nach Dains[2]) annehmen müßte, stellte ich durch besondere Versuche fest, indem ich Diphenylharnstoff längere Zeit auf Essigsäure sowohl wie Essigsäureanhydrid in der Hitze einwirken ließ. Der Diphenylharnstoff blieb unverändert. Meine Versuche zeigen vielmehr, daß die neben Acetanilid auftretenden Reaktionsprodukte (Diphenylharnstoff und Essigsäureanhydrid) ihre Bildung der Umsetzung zwischen Essigsäure und Phenylisocyanat verdanken. Wie ich mich überzeugte, wirken die letztgenannten Agentien glatt unter Bildung von Diphenylharnstoff und Essigsäureanhydrid auf einander ein. Damit ist aber der ganze Verlauf der Reaktion zwischen Carbodiimid und Eisessig klargelegt; er vollzieht sich in drei Phasen:

Zunächst addiert Carbodiimid die Säure:

I.

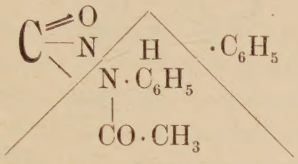


[1]) Ber. 17, 2882.

[2]) C. Bl. 99, 833.

Beim Erhitzen wird der Acyldiphenylharnstoff gespalten:

II.

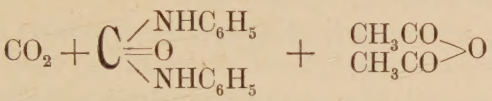


$$C_6H_5N : C : O + C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3.$$

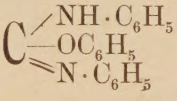
Schließlich wirkt das entstandene Phenylcyanat auf die überschüssige unveränderte Essigsäure ein:

III.

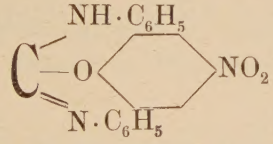
$$2\,C_6H_5N : C : O + 2\,CH_3 \cdot COOH =$$



Wie bereits oben erwähnt, lagert sich Phenol nach den Angaben von G. Blume[1]) leicht an Carbodiimid an:



Schwer reagiert p-Nitrophenol, dagegen bilden Di- und Trinitrophenol wiederum sehr leicht Additionsprodukte. Während Blume[1]) nun annahm, daß in den letzteren ganz analog gebaute Aryläther des Isodiphenylharnstoffes der Form

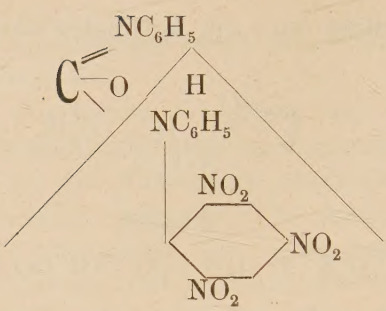


vorliegen, zeigte das weitere Studium, daß die genannten Nitroverbindungen sich doch wesentlich anders verhalten. Sie werden beim Erhitzen glatt in Phenylcyanat und das entsprechende Diphenylaminderivat[2]) gespalten:

---

[1]) Dessen Dissertation 1907.

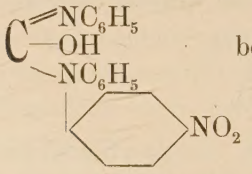
[2]) Beim 2, 4, 6 Trinitrophenyl-p-tolylamin zeigte sich, daß zwei Modifikationen vorhanden waren, eine gelbe labile und eine stabile, dunkel ge-



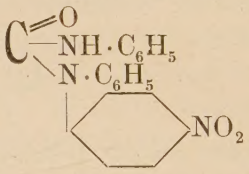
Wir haben hier eine Analogie zu dem von Gebhardt[1]) aus Phenylcyanat und Diphenylamin dargestellten Triphenylharnstoff, der gleichfalls unter dem Einfluß höherer Temperatur in seine Komponenten zerlegt wird.

Ferner erwies sich das Reaktionsprodukt aus p-Nitrophenol und Carbodiphenylimid identisch mit dem aus p-Nitrodiphenylamin und Phenylcyanat erhaltenen Additionsprodukt.

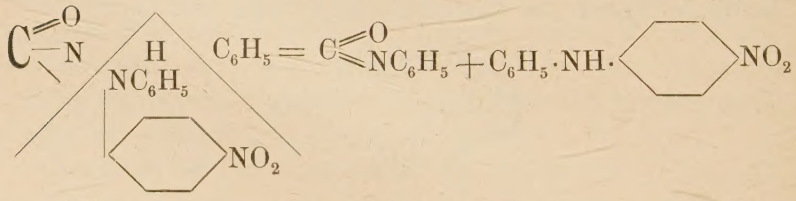
$$C_6H_5 \cdot N : C : O + C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (NO_2) =$$



bezw.



Auch hier geht die Spaltung in derselben Weise vor sich:



Wir haben es demnach bei der Spaltung dieser Nitroverbindungen mit Verhältnissen zu tun, die denjenigen der Acyldiphenylharnstoffe ganz analog liegen, was als ein weiterer

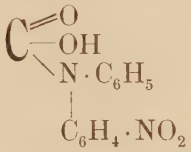
färbte Form, die verschiedenen Kristallsystemen angehören, im Schmelzpunkte nur um 2° differieren. Weiteres über diese Erscheinung wird der zweite Teil dieser Arbeit bringen.

[1]) Ber. 17, 2092.

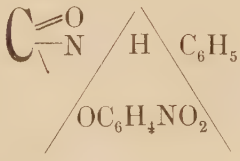
Beweis für ihre Konstitution in Betracht gezogen werden kann.

Die merkwürdige Tatsache, daß die Nitrophenole sich wesentlich anders gegen Carbodiimid verhalten als das Phenol selbst, veranlaßte mich, auch das Verhalten der ersteren gegen Phenylcyanat einer Prüfung zu unterziehen, d. h. zu sehen, ob vielleicht auch hier eine Anlagerung am Stickstoff stattfindet im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N:C:O + C_6H_4\cdot(NO_2)OH =$$



Während Pikrinsäure überhaupt nicht mit Cyanat zusammentritt, entstand aus p-Nitrophenol ein Additionsprodukt, das jedoch bei der Spaltung kein Diphenylaminderivat sondern Diphenylharnstoff und p-Nitrophenol lieferte. Der Körper ist infolgedessen ein Carbaminsäurephenyläther folgender Konstitution:



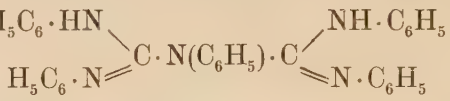
Die Anlagerung erfolgt also in diesem Falle in analoger Weise wie die von Phenol an Phenylcyanat[1]).

Die folgenden Untersuchungen über die Isomerieverhältnisse der Carbodiimide wurden durch die Tatsache veranlaßt, daß es Blume[2]) gelungen war, beim Carbodiphenylimid, das nach Schall[3]) in drei Formen existieren soll, eine weitere Modifikation vom Schmelzpunkt 193° aufzufinden, und zwar

[1]) Beilstein II, 374.
[2]) Dessen Dissertation 1907.
[3]) Beilstein II, 452. Ergsbd. II, 240.

gewann er diese beim Schmelzen von α-Diimid mit Resorcin bezw. mit Nitrophenol oder α- und β-Naphtol, sowie beim Kochen der Benzollösung des α-Diimid mit o- oder p-Nitrophenol. Blume glaubt deshalb, daß die Entstehung dieser Form durch die Anwesenheit von Phenolen bedingt sei. Diese Annahme ist nur insoweit richtig, als bei Gegenwart von Phenolen eine bessere Ausbeute erzielt wird.

Das neue Isomere entsteht auch, und zwar neben dem zuerst von Marckwald[1]) aufgefundenen Pentaphenylbiguanid,



beim Behandeln der Benzollösung des α-Diimid mit gasförmiger Salzsäure.

Um zu prüfen, ob gleich dem Carbodiphenylimid auch andere Carbodiimide ein entsprechendes hochschmelzendes Isomeres zu bilden vermögen, habe ich die drei Carboditolylimide zur Untersuchung herangezogen.

Das Di-o-tolylimid[2]) existiert bisher nur in Form eines schwach gelblichen Öles, das sich leicht zu einer festen Masse polymerisiert. Bei meinen Versuchen war ein kristallinisches Produkt nicht zu erhalten.

Das Di-p-tolylimid[3]) ist von Schall und Paschkowetzki eingehend untersucht und existiert nach ihren Angaben in einer α-Form vom Schmelzpunkt 49°—60° und einer β-Form 148°—49°.

Bei Gegenwart von Phenol erhielt ich unter der Einwirkung von Salzsäuse einen Körper, der in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° kristallisierte und sich als Phenyläther des Isoditolylharnstoffs erwies. Ohne Phenol bei ausschließlichem Einleiten von Salzsäure in die Benzollösung des öligen Diimids wurde ein bei 175° schmelzender Körper isoliert, der seinem Verhalten und seiner Zusammensetzung nach als weiteres Isomeres des Di-p-tolylimids zu betrachten ist.

[1]) A. 286, 361. Beilstein II, Ergsbd. 141.

[2]) Beilstein II, 459, Ergsbd. II, 249.

[3]) Ber. 25, 2892.

Das Di-m-tolylimid ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Ich stellte zunächst fest, daß es auch in Form eines Öles existiert; mit Salzsäure behandelt, liefert es eine weitere Modifikation, die den Schmelzpunkt 93—94° hat. Es ist noch zu bemerken, daß die Ausbeute sowohl beim p- als auch beim m-Derivat sehr schlecht ist, eine Bildung des betreffenden Di-tolylharnstoffs läßt sich kaum vermeiden und die Trennung von diesem gestaltet sich recht schwierig.

Experimenteller Teil.

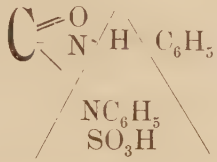
I. Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbodiphenylimid.

5 g Thiocarbanilid wurden mit Quecksilberoxyd entschwefelt und die eingeengte Benzollösung des Carbodiimid in der Kälte tropfenweise mit der molekularen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es trat unter geringer Wärmeentwicklung Reaktion ein unter Ausscheidung einer gallertartigen rötlichen Masse. Das Benzol wurde abgegossen, das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst, aus dem es sich auf Zusatz von Wasser als weiße Flocken abschied, die sich als Diphenylharnstoff erwiesen.

In derselben Weise ließ ich molekulare Mengen Diimid und konzentrierter Schwefelsäure aufeinander einwirken. Das Benzol wurde erst nach zweistündigem Stehen abgegossen und das zurückbleibende Reaktionsprodukt, das nicht in kristallisierter Form gefaßt werden konnte, im Ölbade bis auf 190° erhitzt, um eventuell eine Spaltung der vermutlichen Sulfosäure des Diphenylharnstoffes herbeizuführen. Der weißlichgraue Rückstand war zum Teil löslich in Wasser. Der unlösliche Teil war Diphenylharnstoff. Die mit dem Produkt angestellten Reaktionen zeigten folgendes Ergebnis:

1. Die wässrige Lösung braust mit Natriumkarbonat auf.
2. Nach dem Diazotieren der wässerigen Lösung wurde mit β-Naphtol in alkalischer Lösung ein roter Farbstoff gebildet.
3. Durch Kuppeln des Reaktionsproduktes mit Dimethylanilin erhielt ich einen Farbstoff, der sich nach seinem Verhalten gegen Salzsäure und Alkali als Helianthin erwies.

Der Verlauf der Reaktion wäre demnach folgender. Das vielleicht intermediär entstandene Additionsprodukt wird bei höherer Temperatur in Phenylcyanat und Phenylsulfaminsäure gespalten

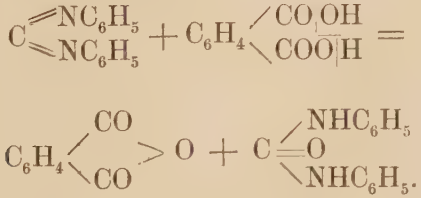


und letzteres erleidet dabei eine Umlagerung in Sulfanilsäure.

$$C_6H_5\,NH\,SO_3H \rightarrow H_2NC_6H_4\,SO_3H.$$

II. Einwirkung von Phtalsäure auf Carbodiphenylimid.

Molekulare Mengen der Komponenten in möglichst wenig trocknem Benzol gelöst, zeigten kaum merkliche Reaktionserscheinungen. Nach längerem Stehen fielen feine, weiße Nadeln aus, die sich als Diphenylharnstoff erwiesen. Das Filtrat wurde zur Hälfte eingeengt. Es fiel beim Erkalten ein weißer Körper aus, der leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol war. Mit alkoholischer Salzsäure zeigte er keine Reaktion, ebenso mit Natriumkarbonat nicht. Aus Benzol umkristallisiert, hatte er den Schmelzpunkt 128—129°. Das Reaktionsprodukt ist Phtalsäureanhydrid; es hat demnach das Carbodiimid wasserentziehend auf die Phtalsäure eingewirkt.



III. Einwirkung von Eisessig auf Carbodiimid.

10 g Thiocarbanilid wurden entschwefelt, das Benzol vollständig abdestilliert und das zurückbleibende ölige Carbodiimid in ca. 50 ccm getrocknetem Ligroin gelöst. Zu dieser Lösung brachte ich die molekulare Menge in Petroläther gelösten Eisessig, der durch Ausfrieren möglichst von Wasser befreit worden war. Es fiel eine weiße blättrige Masse aus; der Schmelzpunkt lag bei 104°, war jedoch nicht scharf. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich feine glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 105—106°.

Nach den Angaben von Schall[1]) wurde das Additionsprodukt der Destillation im Vakuum (25 mm) unterworfen. Bei 80—90° ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, die den stechenden Geruch des Phenylisocyanats hatte. Zur näheren Identifizierung des Destillats wurde es mit Wasser gekocht; es bildete sich Diphenylharnstoff.

Die im Destillationskölbchen zurückgebliebene weiße Masse erstarrte beim Erkalten zu einem Kristallkuchen, der sich nach dem Umkristallisieren als Acetanilid erwies.

Diese Spaltung in Phenylisocyanat und Acetanilid trat auch ein, wenn ich die alkoholische Lösung des Additionsproduktes mit Natronlauge versetzte. Hierbei bildete sich aus dem Cyanat Diphenylharnstoff, der sofort ausfiel. Das Filtrat wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und der Alkohol zum größten Teil abdestilliert. Es fiel ein Produkt aus, das nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des Acetanilid hatte.

IV. Versuche zur Gewinnung des Acetyldiphenylharnstoffes aus Acetanilid und Phenylisocyanat.

Wie eingangs dargelegt, würde die Synthese unserer Acyldiphenylharnstoffe aus Acetanilid und Phenylcyanat für die Konstitutionsfrage entscheidend sein. Kühn[2]), der diese Synthese ausgeführt zu haben glaubt, gibt an, daß er bei der

[1]) J. f. pr. Ch. 64, 261.
[2]) Ber. 17, 2882.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Acetanilid den Acetyldiphenylharnstoff erhalten hat.

Ich stellte eine Reihe von Versuchen an, die jedoch nicht zu diesem Ergebnis führten.

1. Fein gepulvertes und scharf getrocknetes Acetanilid wurde mit der äquivalenten Menge Phenylisocyanat zusammengebracht. Es trat eine teilweise Lösung ein. Das Gemenge wurde auf dem Wasserbad eine Stunde erhitzt und das entstandene, noch stark nach Cyanat riechende Öl mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Benzol aufgenommen. Nach kurzem Stehen hatten sich wasserhelle Blätter abgeschieden, die als unverändertes Acetanilid erkannt wurden. Aus der Mutterlauge erhielt ich auf Zugabe von Petroläther eine weiße Kristallmasse, die unscharf gegen 80° schmolz und beim Erhitzen auf ca. 150° Phenylcyanat abspaltete, ein Zeichen, daß in dem Produkt jedenfalls der gesuchte Acetyldiphenylharnstoff enthalten war. Tatsächlich konnte ich letzteren durch wiederholtes Umkristallisieren des Gemenges aus Benzol und dann aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol auch schließlich in reinem Zustand gewinnen. Die Ausbeute betrug jedoch nur etwa 10% der zu erwartenden.

Die Reaktion zwischen Acetanilid und Phenylcyanat kann auch durch längeres Erhitzen nicht zu Ende geführt werden; selbst nach achtstündigem Erwärmen der Komponenten im Wasserbad roch die Masse noch stark nach Cyanat und die Ausbeute von Acetylharnstoff war keine höhere.

Um den eingangs erwähnten Versuch von Kühn nachzuprüfen, wurden molekulare Mengen Acetanilid und Phenylcyanat auf 150° erhitzt und das Kölbchen vorher tariert. Nach dreistündigem Erhitzen war kein Gewichtsverlust zu konstatieren. Nach dem Erkalten wurde mit Petroläther ausgewaschen, um das unverändert gebliebene Phenylcyanat zu entfernen. Das zurückbleibende Produkt hatte nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 113°. Es war gegenüber dem Acetyldiphenylharnstoff schwer löslich in Benzol und gab beim Erhitzen kein Phenylcyanat ab, ein Verhalten, das den Acetylharnstoff sofort erkennen läßt. Somit lag unverändertes Acetanilid vor.

Bei einem weiteren Versuche wurde das Gemenge 14 Stunden auf 140–150° erhitzt. Das unverändert gebliebene Phenylcyanat war auch jetzt noch an seinem Geruch zu erkennen.

Die Mengenverhältnisse waren folgende: Ich ging von 2 g Acetanilid und 2 g Phenylcyanat aus und erhielt als erste Kristallisation aus Benzol 1,6 g Acetanilid vom Schmelzpunkt 113—114°. Als in Benzol unlöslicher Bestandteil blieben 0,4 g Diphenylharnstoff zurück.

Nach diesen Versuchen kann wohl von einer Einwirkung von Phenylcyanat auf Acetanilid bei 150° keine Rede sein. Kühn kann deshalb nur unverändertes Acetanilid in Händen gehabt haben, dem event. etwas Carbanilid beigemengt war; dem entsprach auch seine Angabe über den Schmelzpunkt, bezw. der Hinweis auf die Beschreibung des Körpers von M. Creath[1]), der derselben Täuschung anheimfiel.

V. Einwirkung von überschüssigem Eisessig auf Carbodiimid.

10 g Thiocarbanilid wurden in bekannter Weise entschwefelt und das Benzol abdestilliert. Es resultierten 5 g Diimid, die mit überschüssigem Eisessig (2 Mol.) versetzt wurden. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad entstand eine zähflüssige Masse, die im Ölbade destilliert wurde. Bei 140° ging ein Destillat über, das sich als Essigsäureanhydrid erwies.

In dem Kölbchen blieb eine gelblichweiße Masse zurück, die aus Alkohol umkristallisiert wurde und den Schmelzpunkt 235° hatte, demnach Diphenylharnstoff war. Ausbeute über 1 g. Aus der Mutterlauge fiel auf Zusatz von Wasser ein weißer Kristallbrei aus, der nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des Acetanilid hatte. Ausbeute 2,7 g.

Nach der eingangs gegebenen Gleichung sollten aus 5 g Diimid bei vorliegendem Prozeß 2 g Diphenylharnstoff und 4 g Acetanilid anfallen.

Diphenylharnstoff wurde mit Eisessig eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, es trat keine Reaktion ein, der Diphenylharnstoff blieb vollkommen unverändert; ebenso ver-

[1]) Ber. 8, 118.

hielt sich Diphenylharnstoff gegen Essigsäureanhydrid. Phenylcyanat mit Eisessig vorsichtig erhitzt, liefert unter Kohlensäureentwicklung Essigsäureanhydrid, das am Geruch erkannt wurde. Das zurückbleibende Produkt erwies sich als Diphenylharnstoff.

VI. Einwirkung von p-Nitrophenol auf Carbodiimid.

Molekulare Mengen der beiden wurden drei Stunden im Ölbad auf 140° erhitzt, das dunkelbraune Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurde ein kristallinisches Produkt nicht erhalten. Es wurde mit Natronlauge versetzt, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelbbraunes halbkristallinisches Produkt aus, das aus einem Gemenge von Diphenylharnstoff und einem gelben Körper bestand. Durch Behandeln mit Alkohol ging der gelbe Körper in Lösung. Nach dem Abfiltrieren gab das braungelbe Filtrat mit Natronlauge eine dunkelrote Färbung; auf Zusatz von Wasser fiel ein gelbes Produkt aus, das sich als unreines Nitrodiphenylamin erwies.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Schmelze von Carbodiimid und p-Nitrophenol in nicht zu wenig Alkohol gelöst und längere Zeit stehen gelassen. Es wurde Diphenylharnstoff abgeschieden. Beim Behandeln des Filtrats mit Natronlauge in der Wärme entstand eine dunkelrote Lösung; zu dieser wurde etwa das gleiche Volumen Wasser gesetzt, so daß die dunkelrote Färbung noch bestehen blieb. Das ausfallende Produkt war hauptsächlich Diphenylharnstoff.

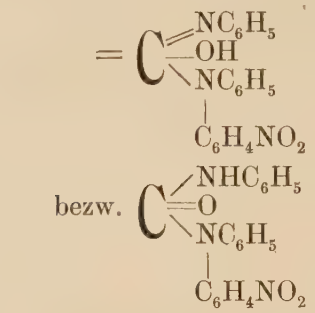
Das Filtrat lieferte mit viel Wasser ein gelbes Produkt. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurden orangefarbige Blättchen erhalten, die bei 131—132° schmolzen und ihrem ganzen Verhalten nach identisch mit Nitrodiphenylamin waren.

VII. Addition von Phenylisocyanat an p-Nitrodiphenylamin.

Das nach Lellmann[1]) dargestellte Nitrodiphenylamin (orangegelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 133—134°) wurde mit der doppelt molekularen Menge Cyanat eine Viertelstunde im Wasserbad erhitzt. Es resultierte ein Öl, daß in Benzol

[1]) Ber. 15, 826.

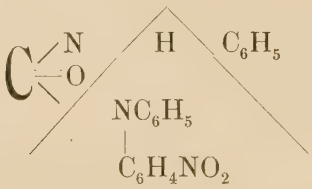
gelöst, mit Gasoline behandelt ein gelbes Produkt lieferte. Aus Alkohol kristallisierten zitronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 153° aus, die löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Benzol waren.



0,1179 g Substanz gaben 13,5 ccm N bei 25° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O_3$	Gefunden:
12,6% N.	12,88% N.

Die alkoholische Lösung des Additionsproduktes wird mit Natronlauge dunkelrot und läßt auf Zusatz von Wasser ein gelbes Produkt ausfallen, das, aus Alkohol umkristallisiert, die orangegelben Blättchen des Nitrodiphenylamin vom Schmelzpunkt 133° liefert. Es tritt demnach auch hier Spaltung ein in folgender Weise:



Bei dem von Gebhardt[1]) dargestellten Triphenylharnstoff aus Diphenylamin und Phenylcyanat haben wir ganz analoge Verhältnisse.

Ich habe diesen Harnstoff nochmals dargestellt, um mich von dem Verlauf der Spaltung zu überzeugen. Der Triphenylharnstoff ist leicht zu erhalten, wenn man molekulare Mengen

[1]) Ber. 17, 2092.

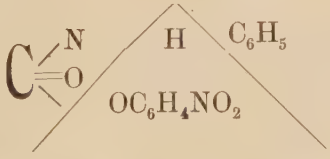
der beiden zusammenbringt. Von einer heftigen Reaktion, wie Gebhardt berichtet, war bei dem von mir angestellten Versuch nichts zu merken. Das Gemisch wurde nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad zähflüssig. Nach dem Behandeln mit Petroläther erhielt ich ein kristallinisches Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 136° hatte.

Eine Probe wurde in analoger Weise wie beim Acetyldiphenylharnstoff destilliert und das übergehende Phenylcyanat durch Umwandlung in Diphenylharnstoff weiter identifiziert. Der Rückstand war Diphenylamin.

Die Spaltung durch Natronlauge bezw. alkoholischem Kali in Nitrodiphenylamin, Anilin und Kohlensäure erfolgte ebenso leicht wie bei den Di- und Trinitrotriphenylharnstoffen.

VIII. Einwirkung von Phenylisocyanat auf p-Nitrophenol.

Molekulare Mengen von p-Nitrophenol und Cyanat auf dem Wasserbad erhitzt, liefern ein Öl, das nach längerem Erwärmen (ca. 1 Stunde) kristallinisch wird. Aus Benzol umkristallisiert wurden große farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 146° erhalten. Der Körper löste sich leicht in Alkohol. Beim Behandeln mit Natronlauge entstanden gelbe Nadeln, die beim Waschen mit Wasser farblos werden und als Diphenylharnstoff erkannt wurden. Das Filtrat enthielt p-Nitrophenol. Da bei der Spaltung mit Natronlauge Nitrodiphenylamin nicht entsteht, so ist dem Körper folgende Konstitution zuzuschreiben:



0,1898 g Substanz gaben 18,5 ccm N bei 26° und 714 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_4$	Gefunden:
10,8% N.	10,97% N.

IX. Di-o-tolyl-carbodiimid und Pikrinsäure.

Der Di-o-tolylthioharnstoff wurde nach der Methode von Braun[1]) mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Nach längerem Schütteln setzte sich das Reaktionsprodukt von Schwefelkohlenstoff und Base als braune Masse ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die Methode lieferte eine Ausbeute von nahezu 90% der Theorie.

5 g O-Tolylthioharnstoff wurden entschwefelt, ein Drittel der Benzollösung abdestilliert und die Lösung mit der molekularen Menge Pikrinsäure versetzt. Bereits nach einviertelstündigem Sieden fiel in der Hitze ein gelbes Produkt aus und beim Erkalten erstarrte die ganze Menge zu einem gelben Kristallbrei. Aus Alkohol umkristallisiert erhielt ich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 210°; bei 160° zersetzt sich der Körper unter Rotfärbung. Er ist leicht löslich in Aceton, Benzol, löslich in Alkohol und Äther. Die Ausbeute beträgt über 70%.

$$C\begin{matrix}=NC_7H_7\\ \diagdown NC_7H_7\end{matrix} + C_6H_2(NO_2)_3OH =$$

$$C\begin{matrix}\diagup NHC_7H_7\\ =O\\ \diagdown NC_7H_7\end{matrix}$$

$$|$$

$$C_6H_2(NO_2)_3.$$

0,1455 g Substanz gaben 20 ccm N bei 18° und 747 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_5O_7$ —	Gefunden:
15,5% N.	15,8% N.

Die Spaltung dieses Additionsproduktes erfolgt schon mit Natronlauge in der Kälte. Man schlämmt in Alkohol auf und versetzt mit einigen Tropfen Natronlauge. Das Produkt löst sich zu einer tiefroten Flüssigkeit. Auf Zusatz von Essigsäure fällt ein Körper aus, der aus Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 164—165° kristallisiert. Er wird von Benzol, Aceton leicht aufgenommen, ziemlich schwer von Alkohol, er ist schwer löslich in Äther und Ligroine. Der

[1]) Ber. 33 II, 2726.

Körper ist identisch mit dem von Reverdin und Crépieux[1]) aus 0-Toluidin und Pikrylchlorid dargestellten 2, 4, 6-Trinitrophenyl-0-tolylamin.

X. Di-p-carbotolylimid und Pikrinsäure.

Der Di-p-tolylthioharnstoff wurde durch Kochen von Schwefelkohlenstoff mit p-Toluidin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von kristallisiertem Schwefel dargestellt. Die Methode von Braun mit Wasserstoffsuperoxyd gab keine gute Ausbeute.

5 g des Thioharnstoffs wurden entschwefelt und mit der molekularen Menge Pikrinsäure auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach einer Stunde läßt man erkalten; die Lösung erstarrt zu einem roten Kristallbrei, der aus Alkohol umkristallisiert orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 210– 211° ergab. Bei 160° war wieder beginnende Zersetzung zu konstatieren.

0,1474 g Substanz gaben 20 ccm N bei 18° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_5O_7$	Gefunden:
15,5% N.	15,6% N.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

Die Spaltung wird in derselben Weise wie beim 0-Derivat vorgenommen. Beim Umkristallisieren des Spaltungsproduktes, das ursprünglich gelb gefärbt war, fielen zwei Körper aus, gelbe und dunkelrote Nadeln. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol wurden blutrote Nadeln erhalten, und das Produkt erschien auch unter dem Mikroskop jetzt vollkommen einheitlich. Daß diese rote Nadeln nicht etwa Lösungsmittel enthalten, wurde durch längeres Erhitzen im Xylolbad festgestellt.

Wir haben es demnach mit zwei Modifikationen zu tun.

Zur Isolierung derselben stellte ich folgendes fest:

---

[1]) Ber. 36. 31.

1. Das Rohprodukt oder auch ein Gemenge der beiden Modifikationen wird in Alkohol aufgeschlämmt mit wenig Natronlauge in Lösung gebracht und unter Eiskühlung tropfenweise mit Salzsäure ausgefällt. Aus viel Alkohol umkristallisiert (bei gelindem Erwärmen ca. 50—60°) entsteht bei sofortigem Zusatz von Wasser zur Lösung nur die gelbe Modifikation.
2. Ferner entsteht die gelbe Modifikation beim Umkristallisieren aus Aceton und sofortigem Verdünnen mit Wasser.
3. Beim Ansäuren der alkoholischen oder Acetonlösung mit wenig Salzsäure.
4. Kristallisiert man aus Benzol um, so fallen orangegefärbte Kristalle mit Benzol aus, die an der Luft verwittern und eine trübgelbe Farbe annehmen.

Die gelbe Modifikation, die man nach ihrem Verhalten als die labile Form bezeichnen muß, kristallisiert in glänzenden gelben monoklinen Nadeln vom Schmelzpunkt 163° und ist leicht löslich in Aceton, Benzol, siedendem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Äther.

0,1684 g Substanz gaben bei 731 mm Druck und 16° 26,2 ccm N.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_6$—	Gefunden:
17,6% N.	17,67% N.

1. Die rote Modifikation wird gewöhnlich beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol am besten bei Zusatz von Benzol erhalten,
2. indem man die alkoholische Lösung mit Ammoniak alkalisch macht. Diese dunkel gefärbte stabile Form des Spaltungsproduktes kristallisiert in bordeauxroten glänzenden Nadeln, die dem rhombischen System angehören; der Schmelzpunkt liegt bei 165°..

Der Körper ist in denselben Solventien löslich.

0,1388 g Substanz gaben 21,7 ccm N bei 17° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_6$ =	Gefunden:
17,6% N.	17,9% N.

XI. Phenyl-p-tolylcarbodiimid und Pikrinsäure.

Der Phenyl-p-tolylthioharnstoff wurde aus Phenylsenföl und p-Toluidin nach Gebhardt[1]) dargestellt.

Nach dem Entschwefeln mit der molekularen Menge Pikrinsäure versetzt, wurde mit Petroläther ein gelbes Produkt ausgefällt, das aus Alkohol umkristallisiert feine Nadeln vom Schmelzpunkt 182—183° gab.

Dieses Additionsprodukt ist insofern von besonderem Interesse, als festzustellen wäre, ob der Pikrinsäurerest eine größere Affinität zur Phenyl- oder Tolylgruppe zeigt.

Bei der Spaltung erhielt ich ein Gemenge eines gelben und etwas dunkler gefärbten Körpers. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 145°. Unter dem Mikroskop zeigten sich neben zitronengelben orangegelbe Nadeln. Es handelt sich allem Anschein nach um ein Gemenge von 2, 4, 6-Trinitrophenylamin und 2, 4, 6-Trinitro-p-tolylamin. Es liegt aber noch die Möglichkeit vor, daß das Gemenge aus den beiden Isomeren des p-Tolylderivats besteht. Ein Schmelzpunktversuch machte diese Annahme hinfällig. Die beiden Isomeren des Tolylderivates zeigten innig miteinander vermischt nur eine Schmelzpunkterniedrigung von $1^1/_2{}^0$; ein Gemenge von 2, 4, 6-Trinitrophenylamin und 2, 4, 6-Trinitro-p-tolylamin hatte den Schmelzpunkt 143°, der dem des Spaltungsproduktes sehr nahe kommt.

XII. Untersuchungen über Isomere der Carbodiimide.

1. Carbodiphenylimid.

10 g Sulfocarbanilid wurden entschwefelt, die Benzollösung zur Hälfte eingeengt und scharf getrocknete Salzsäure eingeleitet. Es fiel ein weißer Kristallbrei aus. Nach dem vollständigen Abdestillieren des Benzol resultierte ein gelbes zähflüssiges Öl, welches mit Äther mehrere Male ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt ich einen Körper, der in schönen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt

[1]) Ber. 17 II, 3035.

161° kristallisierte. Der Körper ist identisch mit dem von Marckwald[1]) dargestellten Pentaphenylbiguanid. Die Ausbeute betrug 1,5 g. Nebenher hatte sich eine ziemliche Menge Diphenylharnstoff gebildet. Die bei dem Ausschütteln mit Äther zurückbleibende Masse wurde aus Alkohol umkristallisiert und hatte den Schmelzpunkt 185°. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol, wobei ein unlöslicher Rückstand (Diphenylharnstoff) blieb, lag der Schmelzpunkt bei 193°. (Isomeres von Blume)[2]) Ausbeute nicht ganz 1 g.

2. Carbo-di-o-tolylimid.

5 g des Thioharnstoffs wurden entschwefelt, in die Benzollösung 5 g Phenol gebracht und getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde das zurückbleibende Öl in Alkohol gelöst; auf Zusatz von Wasser fiel ein weißes Pulver aus, das nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des Di-o-tolylharnstoff hatte. Um letzteren zu entfernen, verdünnte ich die alkoholische Lösung mit Wasser, bis keine Trübung mehr entstand, und versetzte mit Natronlauge. Das Filtrat lieferte beim Ansäuern mit Salzsäure ein Öl, aus dem ein kristallinisches Produkt nicht erhalten wurde.

5 g Di-o-tolylthioharnstoff wurden entschwefelt, ein Teil des Benzol abdestilliert und Salzsäure eingeleitet. Es fiel eine geringe Menge eines kristallinischen Pulvers aus. Das Benzol wurde abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung erhielt ich auf Zusatz von Wasser ein weißlich gelbes Pulver, das als Di-o-tolylharnstoff identifiziert wurde. Die Ausbeute betrug über 2 g.

3. Carbo-di-p-tolylimid.

5 g Di-p-tolylthioharnstoff wurden entschwefelt und die Benzollösung in analoger Weise wie beim o-Derivat mit Phenol und Salzsäure behandelt. Die alkoholische Lösung des resultierenden Öles versetzte ich zur Entfernung des

[1]) An. 286, 361.
Beilstein II, Ergbd. 141.
[2]) Dessen Dissertation 1907.

überschüssigen Phenols mit Wasser und Natronlauge. Es fielen geringe Mengen Harnstoff aus. Das Filtrat gab beim Ansäuern ein öliges Produkt, das, in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Wasser einen weißen Kristallbrei lieferte. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich einen Körper, der in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° kristallisierte. Der Körper erwies sich nach dem Analysenresultate nicht als das erwartete Diimid, sondern als Phenoläther des Carboditolylimid.

0,2122 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 16° und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$ =	Gefunden:
8,8 % N.	9,14 % N.

5 g Di-p-tolylthioharnstoff wurden entschwefelt, der größte Teil des Benzol abdestilliert und Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Es fiel eine gelblich weiße Masse aus, das Benzol und die Salzsäure wurden vollständig abgedampft und das zurückbleibende Öl in Alkohol gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein Brei von weißen Nadeln aus. Der Körper schmilzt bei 175° und ist leicht löslich in Benzol, Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Äther. Ausbeute 1 g.

0,1330 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei 20° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$—	Gefunden:
12,6 % N.	12,6 % N.

4. Carbo-di-m-tolylimid.

7 g Thioharnstoff wurden entschwefelt, das Benzol zum Teil abdestilliert und Salzsäure eingeleitet. Es entstand ein weißer kristallinischer Niederschlag. Das Benzol wurde vollständig abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Alkohol verrieben. Es wurde ein Pulver abgeschieden, das, aus Alkohol umkristallisiert, ein Produkt teils amorphen teils kristallinischen Charakters ergab. Dieses Gemisch sinterte bei 90° zusammen und schmolz vollständig erst über 200°.

Zur Trennung wurde in Alkohol aufgeschlämmt und mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Der unlösliche Teil hatte aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 215° (Di-m-tolylharnstoff). Das in Lösung gegangene Produkt wurde durch Zusatz von Wasser ausgefällt; es war zum Teil halbölig. Aus Alkohol umkristallisiert lieferte das Produkt ein Gemenge von feinen und derben Nadeln. Eine Trennung wurde erreicht, indem ich das Gemenge mit Benzol in der Kälte behandelte, in dem die derben Nadeln unlöslich waren; sie wurden als Di-m-tolylharnstoff identifiziert. Nach dem Verdunsten des Benzols resultierte ein kristallinisches Pulver, das beim Umkristallisieren aus Alkohol feine weiße Nädelchen lieferte, die zu Büscheln vereinigt waren. Der Körper schmilzt bei 93° und ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, löslich in Äther.

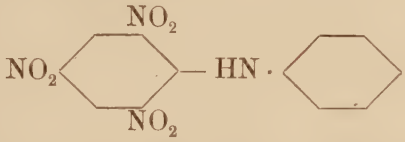
0,2391 g Substanz gaben bei 743 mm und 23° 27 ccm N.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2$ —	Gefunden:
12,6 % N.	12,7 % N.

Über Chromoisomerie bei Trinitranilinen.

Einleitung.

Durch Spaltung der Additionsprodukte aus Carbodiimid und Pikrinsäure erhielt ich, wie oben erwähnt, Diphenylaminderivate folgender Konstitution:

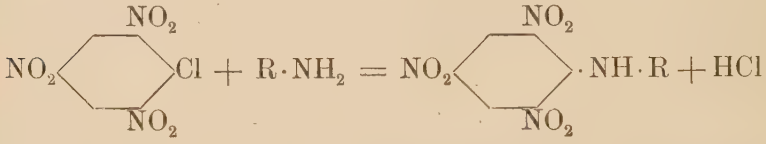


Dabei machte ich die auffallende Beobachtung, daß das 2, 4, 6-Trinitrophenyl-p-tolylamin je nach den Bedingungen in gelben oder bordeauxroten Nadeln kristallisierte. Bei Durchsicht der einschlägigen Literatur [1]) fand ich, daß die Bildung von zwei, selbst drei Modifikationen, die sich nur durch ihre Farbe, selten auch durch ihren Schmelzpunkt unterscheiden, in der letzten Zeit wiederholt gerade bei Nitroaminoverbindungen beobachtet worden ist. Da speziell bei Trinitranilinen bisher nur in einem Fall diese merkwürdige Isomerie konstatiert worden war, so habe ich zunächst einige dieser so leicht zugänglichen Verbindungen synthetisiert, um ev. Aufschluß darüber zu erlangen, von welchen Momenten das Auftreten dieser Erscheinungen abhängig ist und weiterhin die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen die helleren und dunkleren Modifikationen zu gewinnen sind.

---

[1]) John Josef Sudborough und Normann Picton Centr.-Bl. 1906, 31.
Turpin, Ber. 24, Ref. 949.
Wedekind, Ber. 33, 426.
Reverdin und Crèpieux, Ber. 36, 31.
J. Oechslin, Dissert., Leipzig 1907.

Die Darstellung dieser Diphenylaminderivate erfolgt nach dem zuerst von C. Clemm[1]) angegebenen Verfahren durch Kondensation von Pikrylchlorid mit Arylaminen. Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung wirkt schon in der Kälte auf die Basen ein und es erfolgt unter mäßiger Wärmeentwicklung Kondensation:



Von den auf diese Weise dargestellten Trinitranilinen wurden außer bei dem schon erwähnten 2, 4, 6-Trinitro-p-tolylamin nur beim 2, 4, 6-Trinitro-m-tolylamin und beim 1, 3, 4-Xylidin zwei Modifikationen erhalten, die verschieden in Farbe und Kristallform sind, im Schmelzpunkt dagegen nur um ca. 1° differieren. Eine allgemein gültige Methode zur Gewinnung der verschiedenen Modifikationen läßt sich einstweilen nicht angeben. Während z. B. beim Derivat des p-Tolylamin durch geeignete Lösungsmittel beide Formen ohne Schwierigkeit isoliert werden konnten, war das bei anderen Derivaten nicht möglich. Es liegt wohl allgemein die Neigung zur Bildung der hellen Modifikation vor, wenn man die Lösungen in Benzol oder Aceton mit Alkohol bezw. Wasser bei niedriger Temperatur verdünnt oder vielmehr durch die letztgenannten Solventien die Körper ausfällt; dasselbe erreicht man mit Chloroform auf Zusatz von Petroläther. Versuche durch Erhitzen über den Schmelzpunkt zu einer stabilen Form zu gelangen, waren bei den meisten Derivaten ohne Erfolg. Entweder trat keine Veränderung oder eine teilweise Verharzung ein. Nur beim 2, 4, 6 Trinitro-1, 3, 4-Xylidin erhielt ich aus der Schmelze eine weitere Modifikation, die in braunen Nadeln kristallisierte, während die bei der Darstellung anfallende Modifikation orangerot gefärbt war.

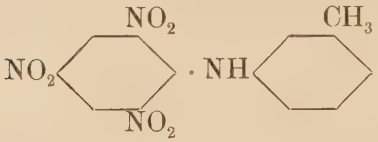
[1]) Ber. 3, 126.

Von Bedeutung scheint auch die Natur der Lösung zu sein; bei Anwesenheit von Wasserstoffjon in der Lösung (am besten ein Gemisch von Alkohol und Aceton) erhält man die heller gefärbte Modifikation, bei Anwesenheit von Hydroxyljon die dunkle Form.

Es erscheint nun auffallend, daß nur bei einigen der untersuchten Derivate zwei Modifikationen isoliert wurden. Es kann das wohl mit der Zusammensetzung der Base, d. h. mit der Art und Zahl der Substituenten zusammenhängen. Andererseits liegt aber die Vermutung nahe, daß bei sämtlichen Trinitranilinen in Wirklichkeit zwei Modifikationen existieren und vorerst nur die Versuchsbedingungen fehlen, um die labile Form festzuhalten. Folgende Tatsache spricht dafür: Löst man die Körper in Alkohol unter Zusatz von Natronlauge in der Kälte und fällt mit Essigsäure wieder aus, so erhält man eine heller gefärbte Modifikation, die je nach Beständigkeit mehr oder weniger schnell, oft innerhalb weniger Augenblicke in die stabile Form übergeht.

Experimenteller Teil.

2, 4, 6-Trinitro-m-tolylamin.



5 g Pikrylchlorid wurden in Alkohol gelöst und mit zwei Molekülen m-Toluidin versetzt. Es trat geringe Wärmeentwicklung auf. Nach kurzer Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu einem gelben Kristallbrei, der von roten in Büscheln vereinigten Nadeln durchsetzt war. Aus diesem Gemenge erhielt ich beim Umkristallisieren aus Alkohol gelbe Prismen und geringe Mengen feiner roter Nadeln.

Um eventuell eine Trennung herbeizuführen wurde Pikrylchlorid und Base unter Eiskühlung zusammengebracht; es entstand in der Hauptsache das dunkel gefärbte Produkt. Bei Siedehitze zeigten sich zuerst geringe Mengen der dunklen Modifikation, bei langsamen Erkalten bildete sich die gelbe Form, die nach längerem Stehen fast vollständig in die rote Modifikation umgewandelt wurde. Behandelt man das Produkt mit Natronlauge und Essigsäure, so entsteht zunächst immer die gelbe Form, die aber beim Umkristallisieren wieder ein Gemenge liefert. Aus Benzollösung erhielt ich beim Verdunsten benzolhaltige, derbe, orangegelbe Prismen, die nach dem Erhitzen im Toluolbad gelb werden, aber noch geringe Spuren des dunkleren Produktes hinterlassen.

Die einzige Methode die beiden Modifikationen zu isolieren ist folgende: Man löst in Alkohol oder Aceton und setzt zu der Lösung einige Tropfen verdünnter Salzsäure. Es kristallisiert

nur die gelbe Modifikation in Prismen aus. Sie schmilzt bei 130° und ist leicht löslich in Aceton, Benzol, löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in Äther.

0,1801 g Substanz gaben 27,6 ccm N bei 16° und 745 mm Druck.

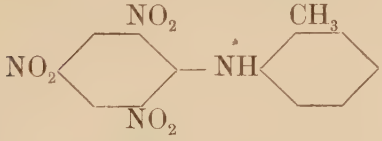
Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_6$:	Gefunden:
17,6% N.	17,7 N%.

Die zweite Modifikation erhält man aus Alkohol bei Gegenwart von wenig verdünntem Ammoniak. Sie kristallisiert in orangeroten, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der gelben Modifikation.

0,2152 g Substanz gaben 33,15 ccm N bei 16° und 745 mm Druck.

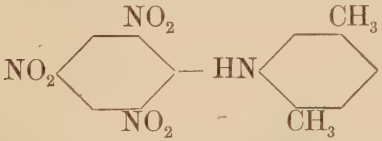
Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_6$:	Gefunden:
17,6% N.	17,8% N.

Trinitrophenyl-0-tolylamin.



Dieses Derivat ist bereits von Reverdin und Crépieux[1]) — beschrieben. Ich habe die Verbindung nochmals dargestellt, um nach einer zweiten Modifikation zu fahnden. Die angestellten Versuche blieben jedoch resultatlos.

Trinitrophenyl-1, 4, 5-Xylylamin.



1, 4, 5-Xylidin und Pikrylchlorid liefern ein einheitliches Kondensationsprodukt, das aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in prächtigen glänzenden dunkelroten Nadeln

[1]) Ber. 36, 31.

kristallisiert. Eine zweite Modifikation konnte zwar nicht isoliert werden, jedoch existiert eine gelbe, aber außerordentlich labile Form. Fällt man nämlich die dunkelrote alkalisch-alkoholische Lösung mit Essigsäure oder besser mit alkoholischer Salzsäure aus, so erhält man zunächst einen hellgelben Niederschlag, der aber alsbald dunkelrot wird. Arbeitet man unter Eiskühlung, so läßt sich die helle Form etwas länger halten.

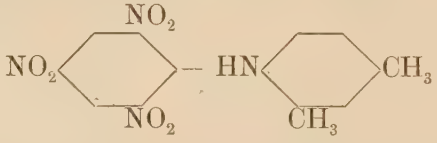
Der Körper schmilzt bei 163° und wird von Benzol und Aceton leicht, von Alkohol und Äther schwer aufgenommen.

0,1458 g Substanz gaben 21,5 ccm N bei 16° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_6$:	Gefunden:
16,87% N.	17,04% N.

Die Ausbeute beträgt bei sämtlichen Derivaten mit Ausnahme vom 1, 3, 2-Xylidin fast durchweg über 70% der Theorie.

Trinitrophenyl-1, 3, 4-Xylylamin.



Das Reaktionsprodukt erstarrt in der Kälte zu einem dunkelgelben Kristallbrei, der aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in lebhaft glänzenden, orangeroten, monoklinen Nadeln kristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 158°, die Löslichkeit ist dieselbe wie beim 1, 4, 5-Xylylderivat.

0,1805 g Substanz gaben 26,5 ccm N bei 16° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_6$	Gefunden:
16,87% N.	16,98% N.

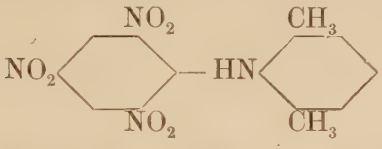
Erhitzt man dieses Derivat auf 190°, so resultiert ein dunkles Öl, das beim Erkalten erstarrt und aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert orangebraune Nadeln liefert, die den Schmelzpunkt 159° haben und dem triklinen System

angehören. Der Körper löst sich in denselben Solventien wie die labile Modifikation.

0,1527 g Substanz gaben 22,5 ccm N bei 16° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_6$	Gefunden:
16,87% N.	17,0% N.

Trinitrophenyl-1, 3, 2-Xylylamin.



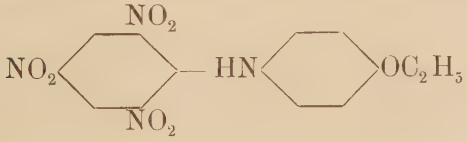
In der üblichen Weise in der Kälte vereinigt, liefern die beiden Komponenten ein Gemisch eines halböligen und kristallinischen Produktes. Ersteres erwies sich als unveränderte Base. Die Ausbeute ist im Vergleich zu den übrigen Derivaten sehr schlecht; sie beträgt nicht ganz 40%. In der Siedehitze erhält man zitronengelbe Blätter in einer Ausbeute von über 60% der Theorie. Das bei der Kondensation von den übrigen Xylidinen abweichende Verhalten dieser Base ist wohl auf die benachbarte Stellung der Methylgruppen zurückzuführen.

Der Körper schmilzt bei 212° und ist leicht löslich in Benzol, Aceton, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Eine zweite Modifikation wurde nicht erhalten.

0,1812 g Substanz gaben 26,8 ccm N bei 18° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_6$	Gefunden:
16,87% N.	16,9% N.

2, 4, 6-Trinitrophenyl-p-Phenetylamin.



Kristallisiert aus Alkohol in bräunlichroten derben Nadeln vom Schmelzpunkt 123—124°.

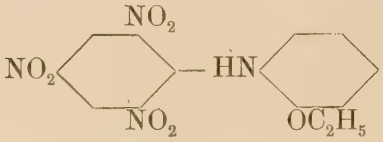
Bei diesem Derivat ist bei Zusatz von Salzsäure bezw. Ammoniak zu der alkoholischen Lösung ein geringer Unterschied in der Farbe zu konstatieren.

0,1417 g Substanz gaben 19,7 ccm N bei 16° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_7$	Gefunden:
16,09% N.	16,08% N.

Der Körper löst sich leicht in Benzol, Aceton, siedendem Alkohol, schwer in Äther.

Trinitrophenyl-o-Phenetylamin.

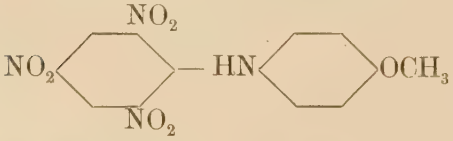


Das Rohprodukt besteht aus einem kristallinischen dunkelroten Pulver, das aus Alkohol in scharlachroten, glänzenden, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 136—137° kristallisiert. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim p-Derivat.

0,1023 g Substanz gaben 14,5 ccm N bei 16° und 744 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_7$	Gefunden:
16,09% N.	16,39% N.

Trinitrophenyl-p-Anisylamin.

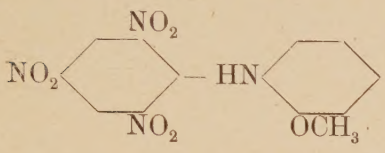


Kristallisiert aus Alkohol und Aceton in feinen orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 138° und ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, löslich in heißem Äther.

0,1796 g Substanz gaben 16,5 ccm bei 18° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_7$	Gefunden:
16,77% N.	16,59% N.

Trinitrophenyl-o-Anisylamin.

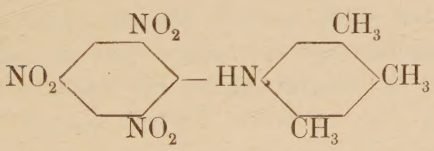


Das Kondensationsprodukt liefert aus Aceton orange bis orangerote Nadeln. Der Körper schmilzt bei 142° und ist leicht löslich in Aceton, Benzol, löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in Äther.

0,166 g Substanz gaben 24,5 ccm N bei 18° und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4O_7$	Gefunden:
16,53% N.	16,5% N.

Trinitrophenyl-pseudo-cumylamin.



Man erhält aus Aceton dunkelrote, stark dichroitische Nadeln, aus Alkohol bei Zusatz von Salzsäure ein etwas heller gefärbtes, gleichfalls stark dichroitisches Produkt, das jedoch mit ersterem identisch sein dürfte. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Prof Dr. Max Busch ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, besonders Herrn Prof. Busch, für seine liebenswürdige Unterstützung, die er mir jederzeit hat zuteil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Georg Wilhelm Ernst Pungs, bin geboren am 25. September 1882 zu Grevenbroich in Preußen als Sohn des verstorbenen Fabrikbesitzers Johann Christian Pungs und seiner Gattin Lydia geb. Lenßen. Der protestantischen Konfession angehörend, besuchte ich vom 6. Lebensjahre an die Elementarschule in Rheydt und dann die Oberrealschule ebendaselbst. Ostern 1902 machte ich das Abiturientenexamen und bezog, nachdem ich ein halbes Jahr in einer Maschinenfabrik praktisch gearbeitet hatte, die technische Hochschule Charlottenburg. Im weiteren Verlauf meines Studienganges besuchte ich die Universitäten Erlangen und München. Ich beendete mein Studium am 19. Dezember 1908 in Erlangen mit Ablegung der Promotionsprüfung.